

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-256709

(43)Date of publication of application : 09.11.1987

(51)Int.Cl.

C01B 31/18

(21)Application number : 61-098510

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 28.04.1986

(72)Inventor : NOMURA MASAKATSU  
NAKANE YOSHINOBU  
AOKATA TAKU  
YAMAGATA MASAHIRO

## (54) METHOD FOR PURIFYING CO

## (57)Abstract:

PURPOSE: To continue the operation of the process for a long period by introducing a gaseous mixture consisting essentially of CO and contg. a specified amt. of O<sub>2</sub> into a deoxygenation device packed with a catalyst contg. a group VIII metal to reduce the O<sub>2</sub> content, and then supplying the mixture to a COSORB process.

CONSTITUTION: A gaseous mixture consisting essentially of CO and contg. ≤3vol% O<sub>2</sub> is introduced at ≤80° C into the deoxygenation device packed with a catalyst contg. at least a group VIII metal. Consequently, O<sub>2</sub> is mostly converted into H<sub>2</sub>O, the H<sub>2</sub>O is separated, and the O<sub>2</sub> content is reduced to ≤100 volume ppm. The gas is then supplied to a soln. of a metallic complex salt in an aromatic hydrocarbon (COSORB soln.) to purify CO. A carrier of alumina, etc., is impregnated with about 0.1Wt% group VIII metal such as platinum and palladium to obtain the above-mentioned deoxygenation catalyst. Since the deterioration of the COSORB soln. and the clogging of a heat exchanger in the COSORB process can be prevented by the above-mentioned method, the operation can be continued for a long period.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-256709

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月9日

C 01 B 31/18

6750-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

① 発明の名称 COの精製方法

② 特 願 昭61-98510

③ 出 願 昭61(1986)4月28日

⑦ 発 明 者	野 村	正 勝	川西市花屋敷1-21-18
⑦ 発 明 者	中 根	義 信	加古川市平岡町二俣1007
⑦ 発 明 者	青 方	卓	神戸市須磨区妙法寺蓮池366-10-1109
⑦ 発 明 者	山 形	昌 弘	大阪市西淀川区佃3-19-10-1109
⑧ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所		神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
③ 代 理 人	弁理士 植木 久一		

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

COの精製方法

##### 2. 特許請求の範囲

COを主成分とし、3容量%以下のO<sub>2</sub>を含有する混合ガスを少なくとも第Ⅷ族金属を含有する触媒の充填された脱酸素装置に80℃以上で導入し、主としてO<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oに変換し、このH<sub>2</sub>Oを分離することによってO<sub>2</sub>含有量を100容量ppm以下に低下させてから、金属錯塩の芳香族炭化水素溶液に供給してCOの精製を行なうことを特徴とするCOの精製方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はCOを主成分とする含O<sub>2</sub>ガスよりO<sub>2</sub>を効率的に除去し、更にCOSORB法によってCOを分離回収する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

最近、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、OHなどの炭素酸

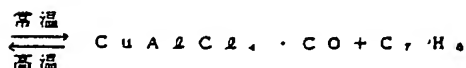
が1つの化合物を出発原料とするC<sub>1</sub>化学が注目を集めているが、上記C<sub>1</sub>化合物の中でも特にCOは、(1)反応活性がきわめて強いこと、(2)これまで利用価値が低いとされてきた重質油、タールサンド、石炭などのガス化により容易に製造できることのほか、(3)製鉄所副生ガス、メタノールプラントバージガスなど各種工業からの副生ガスとして大量に得られること等から、特に有望な原料と考えられている。

COの分離・精製技術としては、アンモニア性銅液洗浄法や深冷分離法などが知られているが、米国テネコ・ケミカル社とエッソ・リサーチ・アンド・エンジニアリング社が協同開発した所謂「COSORBプロセス」(特公昭48-3504号公報参照)は、各種混合ガスから高純度のCOを高収率かつ安価に回収するプロセスとして、今後C<sub>1</sub>化学の発展に重要な役割を果たすものと期待されている。

COSORBプロセスで使用される吸収液(以

下COSORB溶液という)とは、 $M_I M_{II} X_n$ ・芳香族(2種の金属からなる塩錯体の芳香族炭化水素の溶液)として表わされるものであるが、中でも特に好ましい溶液は、ハロゲン化第1銅とハロゲン化アンモニウムとを適当な溶媒中で反応させることによって製造される一般式 $CuA_2X_n$ 。(X:ハロゲン原子、例えばCl)を有する2金属の塩錯体の芳香族炭化水素(例えばトルエン)溶液である。但し本発明においてはCOSORB溶液の構成が特定される訳ではなく、今後開発されるであろうCOSORB溶液は全て本発明の対象に含まれる。

各種文献によるとCOSORB溶液は、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ などに対しては化学的に不活性であると取扱われており、実際にCOを主成分とする含 $O_2$ ガスをCOSORBプロセスで処理する際には $O_2$ を除去せずにそのままCOSORB溶液と接触させ、COを分離回収している。



ところが、転炉ガスを原料として長期間COSORBプロセスを運転していると、COSORB溶液の劣化とCOSORBプロセスの熱交換器の閉塞という問題が生じてきた。

これらの問題は後述するように混合ガス中に含まれる $O_2$ によるものであることが本発明者らの検討の結果判明した。

そこで本発明においては、COSORBプロセス導入前の混合ガス中の $O_2$ を効果的に取り除き得る技術の開発を主眼点とし、その結果として、COSORB溶液の劣化およびCOSORBプロセスの熱交換器閉塞を防ぎCOSORBプロセスの長期運転を可能とするCOの精製方法の確立を目的とするものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決することのできた本発明とはCOを主成分とし、3容量%以下の $O_2$ を含有する混合ガスを、少なくとも第IV族金属を含有する

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

たとえば、製鉄所の転炉ガスからCOを回収する場合(転炉ガスは一般に $CO$ :約70%、 $CO_2$ :約17%、 $N_2$ :約10%、 $H_2$ :約2%、 $O_2$ :0.2~1.5%程度含む)、この混合ガスを昇圧して活性炭吸着塔等に供給することにより微量不純物例えば $H_2$ 、 $S$ 、 $SO_2$ 、 $NH_3$ 、 $HCN$ 等を除去し、更に合成ゼオライト等の充填された吸着塔に供給することによって水分を1ppm以下に除去した後COSORBプロセスに供給してCOを分離回収する。

COSORBプロセスに供給された転炉ガスは吸収塔でCOSORB溶液と向流接触し、常温下ではCOが選択的に吸収される。COを吸収したCOSORB溶液は放散塔に送られ、ここで加温されてCOを放散する一方COSORB溶液は回収され循環使用される。得られたCOはC<sub>1</sub>化合物の原料として、或はその他種々の目的に使用される。



触媒の充填された脱酸素装置に80~200℃、好ましくは100~150℃で導入し、主として $O_2$ を $H_2O$ に変換し、この $H_2O$ を分離することによって $O_2$ 含有量を100容量ppm、好ましくは10ppm以下に低下させてから、金属塩錯体の芳香族炭化水素溶液に供給してCOの精製を行うことを要旨とするものである。

#### 〔作用〕

COSORB溶液は、塩化第1銅( $CuCl_2$ )よりも強いルイズ塩基あるいは含酸素有機化合物と反応し、COSORB溶液が分解して、塩化第1銅、塩化水素あるいは室温タール等を生成する。

前記した(a)COSORB溶液の劣化、(b)COSORBプロセスの熱交換器の閉塞といった問題を追跡していたところ、COSORB溶液中に室温タールが指数関数的に生成増加し、塩化水素の発生も指数関数的に増加してくることが判明した。この原因を究明するために本発明者らは次のような実験を行なった。


## (実験1)

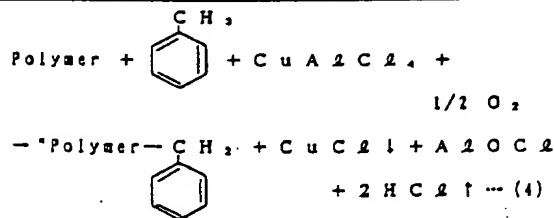
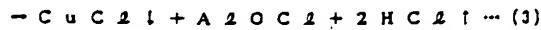
500 ccのメスフラスコに300 ccのCOSORB溶液(液温130℃)を入れ、2% O<sub>2</sub> - 98% N<sub>2</sub>の混合標準ガス250 cc/minを吹込んだ場合と、純N<sub>2</sub>ガス及び純COガスを同じく250 cc/minで、同温度の液中に吹込んだ場合の結果を第3図及び第1表に示す。

以上から明らかな様に、O<sub>2</sub>が含まれている場合にはCOSORB溶液がO<sub>2</sub>と反応して

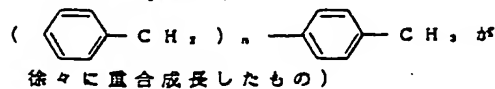
- ①液中の銅溶解量が減少した。
- ②室温タールの量が増えた。
- ③塩化水素が発生し続けた。

これに対し、O<sub>2</sub>が除去されたガス、すなわち純N<sub>2</sub>、純COをCOSORB溶液に吹込むと、上記のようなCOSORB溶液の劣化現象は確認されなかった。

又、COを主成分とするO<sub>2</sub>ガスを長時間処理したCOSORB溶液について、これをガスクロマトグラフで分析するとメチレンビスメチルベンゼン(CH<sub>3</sub>--CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)の存在



\* ただしPolymerは



即ちCOを主成分とするO<sub>2</sub>ガスをCOSORBプロセスで処理すると液劣化が起こり、高価なCOSORB溶液が失われるとともに、生成した室温タールおよび生成したCuCl<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>がスラッジとして熱交換器にスケーリングし、熱交換器を閉塞し、長期間の運転が困難になってくるというわけである。

(以下余白)

が確認された。

以上のことから、COSORB溶液中に溶解している塩化水素(HCl)、トルエンと処理ガス中のO<sub>2</sub>とが反応し、下記(1)、(2)、(3)、(4) [(4)式は(1)、(2)、(3)式をまとめたもの]式のような反応がCOSORB溶液中で起こり、COSORB溶液の劣化、すなわち室温タールの生成、塩化水素の発生、液中銅溶解量の減少等が生じ、COSORBプロセスにとって重大な問題が起こったのではないかと考えられた。

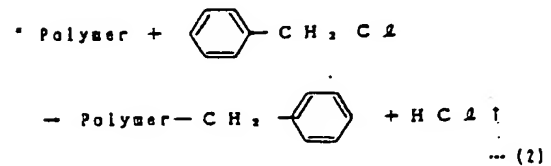
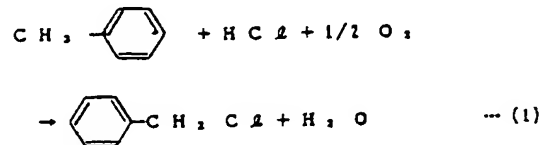


表 1

	2% O <sub>2</sub> - 98% N <sub>2</sub>	10	70	50
純CO	—	3	3	7
純N <sub>2</sub>	2	8	5	
COSORB液中銅溶解量の変化割合(%)				
室温タールの増加割合(%)				
塩化水素の発生量(ミリmol)				

## (実験2)

実験1と同様の条件で2% O<sub>2</sub>、98% N<sub>2</sub>の混合標準ガス250 cc./minを液中に約60時間吹込んだ後、純N<sub>2</sub>ガスに切替えると、第4図に示すように数時間後に塩化水素発生速度は急減した。この結果から含O<sub>2</sub>ガスでは、COSORB溶液の劣化現象指標となる塩化水素の発生が続き、O<sub>2</sub>を含んでいないガスでは塩化水素が発生しないことが確認された。

したがって混合ガス中のO<sub>2</sub>を除去した後でCOSORBプロセスに供給する様にすれば、これらのトラブルをなくすることができるはずであるとの確信を得るに至ったが、種々検討した結果、3容量%以下のO<sub>2</sub>を含有する原料ガスであれば、本発明で特定した触媒を用いることによって100容量ppm以下に、条件によっては10～100ppm以下に容易に低減させることが可能であり、所期の目的が達成され得ることを知った。以下O<sub>2</sub>の除去プロセスを中心にして更に説明する。

である。

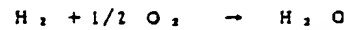
すなわち、前記試験結果をもとにCOSORB溶液へのO<sub>2</sub>含有ガスのO<sub>2</sub>濃度と液劣化速度との関係から同O<sub>2</sub>濃度と液寿命を対応させて表わすと第2表の通りである。

第 2 表

酸素濃度 (ppm)	液寿命 (年)
5,000 (0.5%)	0.7
1,000	1.3
200	2.4
100	3.1
50	4.0
10	7.4
1	17.8

例えば、含O<sub>2</sub>ガス中のO<sub>2</sub>濃度が0.5%の時はCOSORB溶液の使用(寿命)年数は約1年しかないが、少なくともO<sub>2</sub>濃度を100ppm以

COを主成分とし3容量%以下のO<sub>2</sub>を含有する混合ガス(本発明ではO<sub>2</sub>含有量が3容量%が限度であり、また本発明を適用する混合ガス例えば転炉排ガスや高炉排ガス中のO<sub>2</sub>含有量は3容量%を超えることは殆んどない)を脱酸素装置に導入する。混合ガス中のO<sub>2</sub>は、アルミナ等の担体上に0.1～1.0 wt%程度の白金あるいはパラジウム等の第Ⅷ族金属を含浸させたものを触媒として混合ガス中のH<sub>2</sub>と選択的に反応する。



またH<sub>2</sub>が不足している場合には



の反応によって補填され、O<sub>2</sub>含有量は速やかに100容量ppm好ましくは、10ppm以下に低下せしめられる。すなわち、本発明で特定した触媒をCOを主成分とする含O<sub>2</sub>ガスに適応した場合、含O<sub>2</sub>ガス中に化学量論比以上の水素が存在しなくてもCOと反応し、O<sub>2</sub>含有量を速やかに低減できることを大きな特徴としている。O<sub>2</sub>含有量を100容量ppm以下とした理由は次の通り

下にすると液の使用年数は約3年となり、経済的に合理的になる。当然、O<sub>2</sub>濃度が低くなればなるほど液寿命は長くなり、好ましくは10ppm以下にすると約7年となり、使用上問題が無くなる。又、1ppm以下では15年以上の液寿命となる。

また、この際CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + OHの反応もおこることがある。脱酸素装置の出口ガス温度は、触媒上での炭素析出のため活性が低下することを防止するため、350℃以下、好ましくは300℃以下にする必要がある。そのため含O<sub>2</sub>ガス中のO<sub>2</sub>含有量が多い時には、触媒充填層を複数段に分け、各段間に冷却器を設置したり、充填層内に冷却器を設置し、層内温度を350℃以下にする必要があった。

脱酸素装置内で発生したH<sub>2</sub>O(およびCH<sub>4</sub>、OH)は脱湿装置にて1容量ppm以下に脱湿(および脱アルコール)される。1容量ppmを超えるH<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、OHはCOSORB溶液の劣化の原因となるので除去しなくてはならない。

なお微量不純物である $H_2S$ 、 $HCN$ 、 $SO_2$ 、 $NH_3$ 、 $CS_2$ 、 $HF$ 等は脱酸素装置の前あるいは後の工程で除去される。以上のように脱酸素された混合ガスはCOSORBプロセスに供給されるわけである。

#### [実施例]

第1図、第2図は本発明の実施例を示すフロー図である。

#### 実施例1

第1図に従って説明する。

$CO$  : 68%,  $O_2$  : 16%,  $N_2$  : 14.7%,  
 $H_2$  : 0.8%,  $O_2$  : 0.5% からなる40℃の転炉排ガス(以下LDGということがある)を圧縮機1(油入りスクリーンプレッサー、あるいはオイルフリーコンプレッサー)にて3 kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧縮した後熱交換器2で40℃まで冷却し、ドレーン3にて凝縮水を除去してから熱交換器4に導入して100℃まで昇温し、A<sub>2</sub>担体に0.5重量%のPd触媒を充填した反応塔(脱酸素装置)5に通ず。尚、発熱反応であるため反応塔を

サーであれば充填塔10は省略できる。ついでLDGは脱湿塔Bに通され合成ゼオライトの充填された脱湿用充填塔12、12'を通過し水分を1容量ppm以下に除去( $CH_3OH$ の存在する場合も充填塔12、12'で除去される)したのちCOSORBプロセスに供給される。

以上のようにして調整されたLDGはCOSORBプロセスに導入されCOの精製が行なわれる。尚14、15はフィルター、熱交換器2、6は冷却水によるもの、4、14は蒸気によるものである。

#### 実施例2

第2図に従って説明する。

前記組成のLDGを圧縮機にて3 kg/cm<sup>2</sup>Gに圧縮し、熱交換器21で40℃まで冷却しドレーン3によって凝縮水を排出する。次に熱交換器4で50℃に加温し、充填塔10、11にて油あるいは微量不純物を除去した後熱交換器14により100℃に加温される。反応塔5で $O_2$ が消失して180℃に酸化昇温されるので、熱交換器6で

出たガスの顕熱によって入口ガスを昇温しても良い。反応塔5内では $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ の反応がおこり、次に $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ なる反応がおこり $O_2$ は消失する。この時 $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$ の反応がおこることもある。この酸化反応によりLDGは180℃ぐらいに昇温するので熱交換器6により約40℃まで冷却され予備脱湿装置Aで冷却されて凝縮水はドレーン9で除去される。

予備脱湿装置Aに入ったLDGは熱交換器7、8で冷却されるのであるが、特に熱交換器8ではブラインにより露点温度約5℃まで冷却されるので脱湿効果は大きい。冷却されたLDGは熱交換器7で25℃に加温され、活性炭および酸添着・アルカリ添着活性炭を充填した充填塔10、11に導入され、LDG中に含まれる $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $NH_3$ 、 $HF$ 等が除去される。充填塔10は圧縮機1として油入りスクリーンプレッサーを使用した場合の油除去を目的としたものであり、圧縮機1がオイルフリーコンプレッ

40℃に冷却され、予備脱湿装置Aで冷却脱水され、さらに脱湿装置Bにて脱湿されCOSORBプロセスに供給される。詳細は実施例1と同様である。尚、本発明の趣旨をかえない範囲でフローをかえることは可能である。

実施例1および実施例2にて得られたLDGの $O_2$ 濃度は1容量ppm以下、メタノール等の含酸素化合物の濃度はガスクロマトグラフの定量下限以下であった。

実施例1で得られた $O_2$  1容量ppm以下のLDGをCOSORBプロセスに導入してCOの精製を行なったところ、第3表に実施例として示す結果が得られた。 $O_2$ を除去しないものを比較例として併記する。

(以下空白)

第 3 表

比 較 例 (含 $O_2$ ガス)	実 施 例 ( $O_2$ 除去ガス)
10 ppm	5 ppm
1 mol-Cu/Hr	0.1 mol-Cu/Hr
0.2wt%/月	0.02 wt%/月

塩化水素の発生  
COSORB溶液の銅減少速度  
窒素発生速度

14, 15…フィルター

A…予備脱湿装置

B…脱湿装置

出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 植 木 久



上表より、含 $O_2$ ガスから、 $O_2$ を除去した後、COSORBプロセスに供給すると、COSORB溶液の劣化速度が、極端に抑制されることが、確認できた。

#### 〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、COを主成分とし $O_2$ を含有する混合ガス中の $O_2$ を事前に一定濃度以下に取り除くことによってCOSORBプロセスでのCOSORB溶液の劣化および熱交換器の閉塞を防ぐことができCOSORBプロセスの長期安定運転が可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の実施例を示すフロー図、第3図および第4図はガス吹込み量と塩化水素発生速度との関係図である。

1…圧縮機

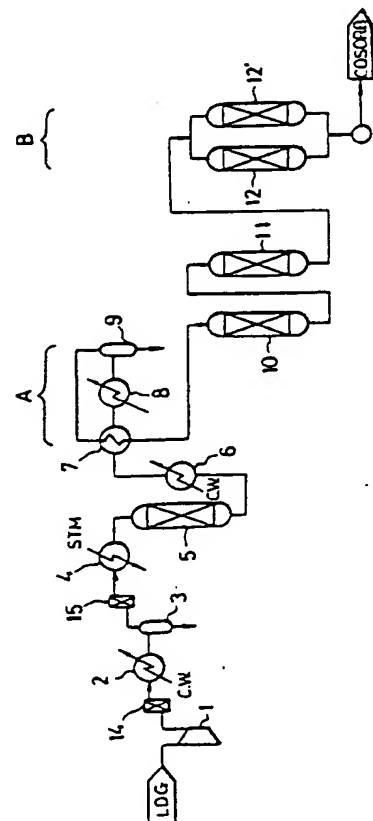
2, 4, 6, 7, 8…熱交換器

3, 9…ドレーン

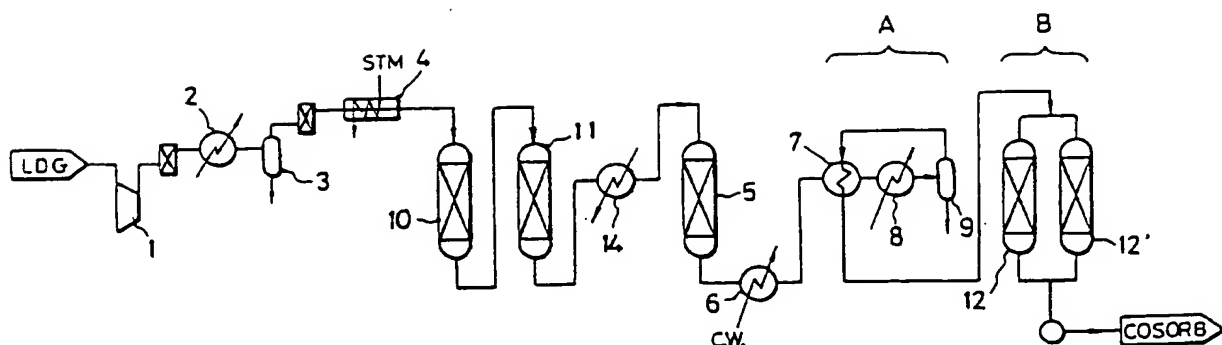
5…反応塔

10, 11, 12, 12'…充填塔

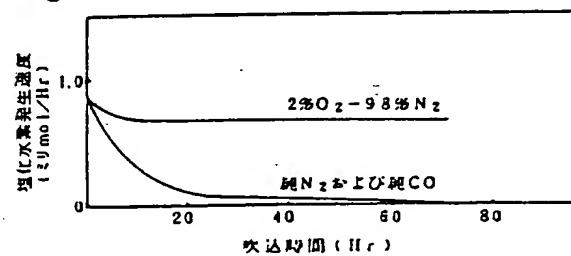
第 1 図



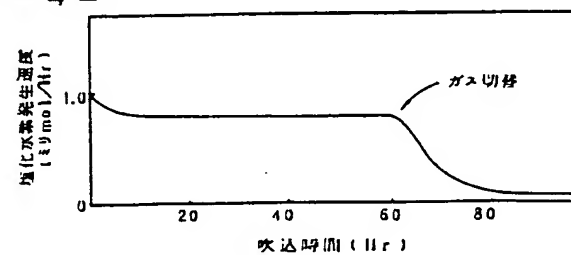
第 2 図



第 3 図



第 4 図





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.